

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-211971

(43)Date of publication of application : 02.08.2000

(51)Int.Cl. C04B 35/495
C01G 51/04
H01L 35/22
H01L 35/34

(21)Application number : 11-017164

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV
LAB INC

(22)Date of filing : 26.01.1999

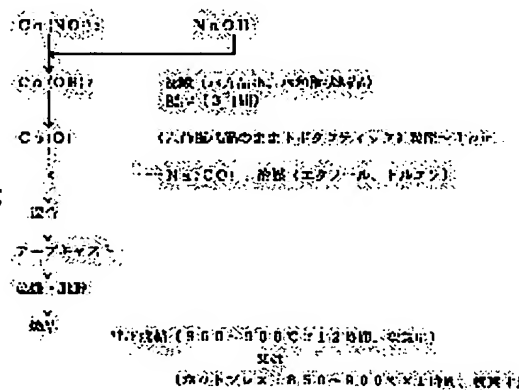
(72)Inventor : TAJIMA SHIN
TANI TOSHIHIKO

(54) THERMOELEMENT MATERIAL AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoelement material at a low cost, made up with an orientational sintered compact made of sodium-containing cobalt oxide and having nearly the same level of thermoelectric characteristics as that of a single crystal.

SOLUTION: This thermoelement material has a structure of the formula $A_xB_2O_y$ [A is Na, Li, K, Ca, Sr, Ba, Bi, Y or La; B is Mn, Fe, Co, Ni or Cu; $1 \leq x \leq 2$; $2 \leq y \leq 4$]. A $NaCo_2O_4$ -based thermoelement material is produced by mixing tabular particles of cobalt hydroxide or cobalt oxide with sodium metal salt, by molding the mixture so that particles of cobalt hydroxide or cobalt oxide are oriented in one direction, and by burning the molded product to compact it and to form an orientational compact wherein C-axis directions are oriented in one direction.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.05.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 23.07.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision 2003-16003 of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 20.08.2003

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-211971

(P2000-211971A)

(43)公開日 平成12年8月2日(2000.8.2)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 4 B 35/495		C 0 4 B 35/00	J 4 G 0 3 0
C 0 1 G 51/04		C 0 1 G 51/04	4 G 0 4 8
H 0 1 L 35/22		H 0 1 L 35/22	
35/34		35/34	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平11-17164

(22)出願日 平成11年1月26日(1999.1.26)

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

(72)発明者 田島 伸

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 谷 俊彦

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74)代理人 100095669

弁理士 上野 登

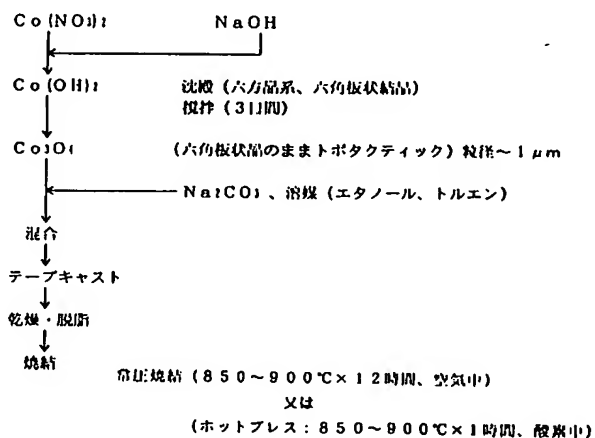
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱電素子材料及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 単結晶のものと同等程度の熱電特性を有するナトリウム含有コバルト酸化物の配向性焼結体による熱電素子材料を安価に提供すること。

【解決手段】 $A_x B_2 O_y$ ($A: Na, Li, K, Ca, Sr, Ba, Bi, Y, La, B: Mn, Fe, Co, Ni, Cu, 1 \leq x \leq 2, 2 \leq y \leq 4$) 型構造を有する熱電素子材料。特に $NaCo_2O_4$ 系熱電素子材料は、水酸化コバルト又は酸化コバルトの板状粒子とナトリウム金属塩とを混合し、これを前記水酸化コバルト又は酸化コバルト粒子が一方に配向するように成形し、この成形体を焼成して緻密化させることによりC軸方向が一方に配向した焼結体が作製される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 $A_x B_2 O_y$ ($A: Na, Li, K, Ca, Sr, Ba, Bi, Y, La, B: Mn, Fe, Co, Ni, Cu, 1 \leq x \leq 2, 2 \leq y \leq 4$) 型構造を有し、C軸が一方向に配向した焼結体からなることを特徴とする熱電素子材料。

【請求項2】 $A=Na, B=Co$ であることを特徴とする請求項1に記載の熱電素子材料。

【請求項3】 Mn, Fe, Co, Ni, Cu より選ばれた一種又は二種以上の元素の水酸化物又は酸化物の板状結晶とアルカリ金属塩とを混合し、この混合物を前記水酸化物又は酸化物粒子が一方向に配向するように成形し、この成形体を焼成するようにしたことを特徴とする熱電素子材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱電素子材料及びその製造方法に関し、更に詳しくは、高い熱電特性を有する結晶配向性を有するナトリウム含有コバルト酸化物 ($NaCo_2O_4$ 、実際は不定比性があるため、 $Na_x Co_2 O_y$ ($1 \leq x \leq 2, 2 \leq y \leq 4$)) 焼結体による熱電素子材料及びその製造方法に関するものである。

$$\eta_{max} = \{(Ta - Tc) / Ta\} \times \{(M - 1) / (M + Tc / Ta)\}$$

但し、

$$M = \sqrt{1 + Z(Ta + Tc) / 2}$$

η_{max} : 最大効率

Ta : 高温温度

Tc : 低温温度

$Z \cdot T$: 無次元性能指数

【0005】

【数2】 $Z = \delta S^2 / k$ Z : 性能指数 δ : 電気伝導度 S : ゼーベック係数 k : 熱伝導度

【0006】数2の式により、熱電素子の特性向上には、ゼーベック係数 (S) と電気伝導度 (δ) が高く、熱伝導度 (k) が低いことが必要である。但し、ゼーベック係数 (S) は物性値であるため材料によって決定されるが、電気伝導度 (δ) 及び熱伝導度 (k) は、組織や組成によって大きく変化させることが可能である。そのため、現在ゼーベック係数 (S) の高い材料探索や電気伝導度 (δ) 及び熱伝導度 (k) を変化させる組織制御が検討されている。

【0007】そして、現在用いられている熱電素子としては、例えば、 $Bi-Te$ 系、 $Si-Ge$ 系、 $Pb-T$ 系等が知られている。中でも、前記性能指数 Z の値が最も大きい $Bi-Te$ 系は、実用化材料の中で最も熱電特性がよい熱電素子であるといえる。なぜならば、 $Bi-Te$ 系はゼーベック係数 (S) が大きく、電気伝導度 (δ) が適度に高い。更に Se を少し固溶させることに

【0002】

【従来の技術】従来、熱電気発電 (熱電発電) は、二種類の金属 (若しくは半導体等) の両側を接合した接点を異なる温度に保った時に流れる熱電流や、回路を開いた時に生じる起電力の熱電効果によって電力を得る、いわゆるゼーベック効果をもってエネルギーを得るものである。このように熱電気発電は、エネルギー変換時に排出する廃物がなく、又、メンテナンス効率がよい等の特徴を有している。又、同じ材料を用いてペルチェ効果を利用し、電子冷却を行うこともできる。

【0003】そして、これに用いられる熱電気発電用の材料素子 (以下単に「熱電素子」という) における高温及び低温温度等は、前記熱電素子における熱電特性の最大効率や、性能評価に用いられる性能指数と密接に関係している。ここで、前記熱電素子における熱電特性の最大効率 η_{max} を示す算出式を数1に示し、更に、前記熱電特性における性能を示す性能指数 Z の算出式を数2に示す。このように、各々が相互に影響し、その結果として最大効率 η_{max} や性能指数 Z が得られることになる。

【0004】

【数1】

より熱伝導度 (k) を低下させることが可能となり、その結果、性能指数 (Z) を増加させることになる。

【0008】しかし、この $Bi-Te$ 系は融点が低く、熱電特性における好適な温度域を示す範囲が狭いという難がある。又、その融点の低さ故に高温域での使用ができないことから、低温温度と高温温度との差が小さくなってしまい、それに伴って η_{max} も低くなってしまふ。更に、材料が高価で然も毒性が極めて高い環境負荷物質であることから、その取扱いや用途に留意する必要がある。

【0009】また、前記 $Bi-Te$ 系以外の熱電素子については、 $Bi-Te$ 系よりもその熱電特性が劣ることに加えて、前記 $Si-Ge$ 系は材料が高価であり、又、 $Pb-Te$ 系は前記 $Bi-Te$ 系と同様に材料が高価で毒性を有していることから、これも取扱いや用途に対する留意が必要である。そのため $Bi-Te$ 系が最も実用されるものであるが、既述したような難点を有するため、これらに代替される熱電素子材料が検討されていた。

【0010】そうした技術的背景の中で、 $\text{Na}-\text{Co}-\text{O}$ 系の材料が熱電材料特性に優れることが寺崎氏らにより報告された（専門誌「固体物理」Vol. 33 No. 3 1998参照）。この報告によれば、組成式 NaCo_2O_4 で表される単結晶材料が、従来最も優れていた $\text{Bi}-\text{Te}$ 系と同等以上の熱電特性を有するというものである。この NaCo_2O_4 の結晶構造を図4(a)及び(b)に模式的に示すが、図4(a)に示したように、この物質は層状酸化物であり、 NaCo_2O_4 は CoO_2 面と Na （サイトを50%ランダムに占有）がC軸方向に向かって交互に積層した構造である。

【0011】また図4(b)に示すように、 CoO_2 面は Co イオンが三角格子状に配列し、酸素イオンが Co イオンを中心に酸素を共有した8面体を構成したものである。そしてこの材料の物理的特性を測定した結果、a軸方向（c面内方向）における電気伝導度が室温で $5 \times 10^3 \text{ S/cm}$ と高く、常温での熱起電力も $100 \mu\text{V/K}$ と非常に高いことが確認されているということで、この NaCo_2O_4 は $\text{Bi}-\text{Te}$ 系の熱電素子材料に代替されるものとして有望視されるに至っている。

【0012】また、特開平10-256612号公報には、組成式 $\text{Na}(\text{Co}_z\text{A}_{1-z})_x\text{O}_y$ （但し $1 \leq x \leq 2$ 、 $2 \leq y \leq 4$ 、 $0 < z < 1$ 、 $\text{A}=\text{Mn}$ 、 Fe 又は Cu ）及び、組成式 $\text{Na}_p\text{B}_{1-p}(\text{Co}_z\text{A}_{1-z})_x\text{O}_y$ （但し $1 \leq x \leq 2$ 、 $2 \leq y \leq 4$ 、 $0 < p < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $\text{A}=\text{Mn}$ 、 Fe 又は Cu 、 $\text{B}=\text{Ca}$ 、 Sr 、 Ba 、 Bi 又は Y ）で構成される熱電素子が開示されている。これらはゼーベック係数を大きくすることによって、広範囲な温度域に亘って高い熱電特性を有する材料が安価に得られるとするものである。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前述の寺崎氏らにより報告された NaCo_2O_4 材料は、単結晶構造のものである。 CoO_2 面と Na との層がC軸方向に積層した積層構造を持つことから、その異方性が大きく、特定の方位で使用する単結晶材料としては優れた熱電特性を有するとしても、通常の等方性の焼結体としては熱電特性がそれ程高くない。一方、単結晶材料は高コストであり、実用に供する大きさの材料を作製するのは困難である。又、たとえ作製してもその強度値は低く、実用に耐え得ない。

【0014】また、前述の特開平10-256612号公報のものは、その材料の配向性については言及されていないが、各種複合酸化物を製造するように、その複合酸化物に必要な元素源を含む原料を均一に混合し焼成することにより得られるとするものであるから、おそらくランダムに配向しているものと思われる。

【0015】これにより本発明者らは、種々実験を重ねた結果、この NaCo_2O_4 のような $\text{A}_x\text{B}_2\text{O}_y$ 系材料は、もともと層状方向（C軸方向）への電気伝導度が

高いことから、C軸方向に配向した多結晶の焼結体が得られれば、単結晶材料と同等の性能が得られるはずであるとの考えに至った。

【0016】そこで本発明において解決しようとする課題は、C軸方向に配向した多結晶の $\text{A}_x\text{B}_2\text{O}_y$ 系材料、例えば NaCo_2O_4 であって、単結晶構造の熱電素子材料と同等、若しくはそれ以上の優れた熱電特性を有する熱電素子材料を提供すると共に、その熱電素子の製造コストの低減化を図ろうとするものである。

【0017】

【課題を解決するための手段】この課題を解決するために、本発明に係る熱電素子材料は、 $\text{A}_x\text{B}_2\text{O}_y$ （ $\text{A}:\text{Na}, \text{Li}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Bi}, \text{Y}, \text{La}$ 、 $\text{B}:\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ 、 $1 \leq x \leq 2$ 、 $2 \leq y \leq 4$ ）型構造を有し、C軸が一方に配向した焼結体からなることを要旨とするものである。この熱電素子材料によれば、C軸が一方に配向したものであるから、C面内方向における電気伝導度が高く、従来の単結晶構造のものと同様の熱電特性が得られることになる。この時に、特に請求項2に記載の発明のように、 $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ 系材料が熱電特性に優れるものとして好適に用いられる。

【0018】また、本発明に係る熱電素子材料の製造方法は、請求項3に記載の発明のように、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu より選ばれた一種又は二種以上の元素の水酸化物又は酸化物の板状結晶とアルカリ金属塩とを混合し、この混合物を前記水酸化物又は酸化物粒子が一方に配向するように成形し、この成形体を焼成するようにしたことを要素とするものである。

【0019】このようにして製造された NaCo_2O_4 のような $\text{A}_x\text{B}_2\text{O}_y$ 系熱電素子材料は、C軸方向へ配向した多結晶構造のものであるから、そのC面内方向における電気伝導度が高く、従来の単結晶構造のものと同様の熱電特性が得られる。そしてこのような結晶構造のものを得るには、この種の材料への適用は未だないトボタキシ法などを適用すれば特殊な装置等を用いることなく製造でき、製造コストの低減が図れることになる。又、上記のような配向した熱電素子材料の製造方法は、 NaCo_2O_4 系材料の製造に限定されるわけではなく、 Fe 、 Ni 、 Mn 、 Cu の板状又は短冊状の水酸化物、又は酸化物を原料に用いることにより、配向した一般式 $\text{A}_x\text{B}_2\text{O}_y$ 系熱電素子材料の製造方法となり得る。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例を NaCo_2O_4 系材料を例として詳細に説明する。初めに、本発明の製造方法について説明する。図1は、その製造工程を示したものである。作製手順として、先ず $\text{Co}(\text{OH})_2$ 又は Co_3O_4 の板状結晶粒子を作製する必要がある。 $\text{Co}(\text{OH})_2$ は六方晶系であり、板状として析出す

ることが知られている。そこで $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液にアルカリ(NaOH 水溶液)を加えると、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ が沈殿する。

【0021】尚、ここでアンモニア水は錯体をつくるため使用できない。又、 KOH は不純物となるため使用しない方がよい。更にこの水溶液を三日間攪拌し続けると、空気酸化により $\text{Co}(\text{OH})_2$ がトボクティック的に酸化して Co_3O_4 が生成される。従って、これも板状結晶粒子である。

【0022】この Co_3O_4 の板状結晶粒子、又は前述の $\text{Co}(\text{OH})_2$ 板状粒子と、 Na_2CO_3 の粉末とをエタノールあるいはトルエン等の有機溶媒に分散させ、これにバインダーを混ぜて、そのスラリーをドクターブレード法などを用いてテープ状に成形(キャスト)すると、六角板状の $\text{Co}(\text{OH})_2$ 又は Co_3O_4 結晶粒子の平面方向がテープ平面方向に配向した成形体を得られる。また、混合粉末にバインダーを加え、押出成形を行っても配向成形体を得られる。そして、この成形体を乾燥し脱脂した後、酸素雰囲気中で焼結すると、反応により配向性 NaCo_2O_4 の焼結体を得られる。

【0023】次に、例えば Co_3O_4 板状粒子を用いた場合の反応について説明する。まず、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ と NaOH との中和反応により得られる $\text{Co}(\text{OH})_2$ が脱水により Co 酸化物(CoO や Co_3O_4)となると、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ の(001)方向と Co 酸化物の(111)方向に相関があるトボクティックな反応が起こる。そして、得られた Co 酸化物は六角板状晶の板面に垂直な方向が(111)方向となる。これをテープキャストすると、テープ面に垂直な方向が(111)方向となった板状 Co 酸化物が配向成形される。

【0024】このとき Co 酸化物を(111)軸横方向から見ると、 Co と O が積層した層状構造となっていることがわかる。したがって、この Co 酸化物と NaCo_2O_4 とは結晶方位に関係があり、 Na が Co 酸化物の層間に侵入するような反応で NaCo_2O_4 が生成される。その結果、六角板状の結晶性が壊れずに成形体の配向性が焼結体にそのまま引き継がれる。

【0025】これによって、テープ面に垂直方向に C 軸が配向した NaCo_2O_4 焼結体を得られることになる。但し、この材料は不定比性化合物であるため、一般式は $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ ($1 \leq x \leq 2$ 、 $2 \leq y \leq 4$)で表される。又、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ の板状粒子を用いた場合も同様に説明でき、テープ面に垂直方向に C 軸が配向した NaCo_2O_4 焼結体を得られることになる。

【0026】次に具体的に供試試料を作製したので、こ

れについて説明する。

(試料) 始めに、0.1モル/リットルの $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液を600ミリリットル調整した。この溶液に0.4モル/リットルの NaOH 水溶液300ミリリットルを少しずつ滴下すると、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ のピンク色の沈殿物が生成された。この $\text{Co}(\text{OH})_2$ は六方晶系であり、板状の析出物である。

【0027】そして、この $\text{Co}(\text{OH})_2$ の沈殿物をそのままの状態三日間継続して攪拌すると、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ がトボクティック的に空気酸化されて Co_3O_4 が生成された。そこで、この沈殿物を吸引濾過して収集し、80℃で数日間乾燥した。この Co_3O_4 は結晶粒径が約1 μm の板状結晶粒子のものであった。

【0028】次に、この Co_3O_4 板状結晶粒子5gと Na_2CO_3 を1.8gとをエタノール8ミリリットル、及びトルエン11ミリリットルの溶剤に溶かし、これに更に有機バインダとしてポリビニルブチラール1g及びジブチルフタレート1gを混合し、スラリー状のものを作製した。尚、途中で Na の蒸発を考慮して、 Na_2CO_3 を NaCo_2O_4 の化学量論比に比べて10%過剰に加えた。

【0029】次に、前記スラリー状のものをドクターブレード法により100 μm の隙間に流し込みながらテープ状に成形(キャスト)し、更にこれを乾燥することにより Co_3O_4 の板状結晶粒子の平面方向が前記テープ方向に配向したフィルム状の成形体を得た。そして、このフィルム状の成形体を10枚積層状に重ね合わせて加圧状態で600℃の加熱温度で仮焼し、これを850～900℃の温度でもって空気中で12時間焼成、若しくは850～900℃の温度でもって1時間、25MPaの圧力下でホットプレスを行った。更に焼結の際には Na の蒸発を最小限におさえるため、試料の周囲に Na 化合物を配置した。これにより、 NaCo_2O_4 を始めとする各種ナトリウム含有コバルト酸化物の焼結体を得られた。

【0030】このようにして得られた本発明試料である NaCo_2O_4 を始めとするナトリウム含有コバルト酸化物の焼結体の物性値を、公的基準値(JCPDSカード)及び本発明試料を粉碎したものとの比較において次の表1に示す。この表において物性値としては、材料密度(及び相対密度)と配向度とを示している。尚、該配向度はテープ面垂直方向の C 軸方向への配向度を示している。

【0031】

【表1】

	密度 (g/cm ³)	配向度 (%)
JCPDSカード	4.504	0
配向性結晶体 (常圧焼結法)	3.96	93
配向性焼結体 (ホットプレス法)	4.37	95
焼結体の粉末試験	—	44

【0032】表1よりわかるように、本発明試料である NaCo_2O_4 を始めとするナトリウム含有コバルト酸化物の焼結体の板面に対するC軸方向への配向度は93%と高く、粉末試料の44%よりは格段に配向性があることが確認された。更にホットプレスすることにより、密度は4.28 g/cm³、配向度95%と密度、配向度共に向上した焼結体を得られた。尚、配向度は数3に示す式から算出した。

【0033】

【数3】

$$\text{配向度 (\%)} = (X - X_{\text{JCPDS}}) / (1 - X_{\text{JCPDS}}) \times 100$$

$$X = \sum I(001) / \sum I_{\text{total}}$$

I_{total} : XRDの全ピーク強度

$I(001)$: (001)方向のピーク強度

【0034】図2は、本発明試料の NaCo_2O_4 を始めとするナトリウム含有コバルト酸化物の焼結体におけるテープ面に平行な面に対するX線回折強度の回折パターン(XRD図形)を示し、図3は、比較試料として図1に示した焼結体を粉砕して粉末にした粉末試料におけるX線回折強度の回折パターンを示した図(XRD図形)である。又、図中()内の数字は結晶面指数を示し、その図中の波形が上昇している部分は、その回折ピークを示している。

【0035】この結果、本発明試料は、図2に示すように、結晶面指数(002)が最も高い回折ピークを示し、次いで結晶面指数(004)が高くなっている。前記結晶面指数の回折ピークは波形の大きさが大きい程その配向性が大きいことを表していることから、テープ面に平行な面においては、前記結晶面指数(001)が最も配向していることが分かる。

【0036】これに対して比較試料として、図3に示した粉末試料によると、結晶面指数(002)と結晶面指数(004)に回折ピーク値が見られるものの、そのピーク値は低く、図1の本発明試料に較べて配向性が低いことを示している。

【0037】次に、本発明試料である多結晶配向性 NaCo_2O_4 を始めとするナトリウム含有コバルト酸化物

材料と比較するため、 NaCo_2O_x の単結晶試料(比較用試料1)と、 NaCo_2O_x 無配向多結晶試料(比較用試料2)を作製して各種の比較試験を行なったので説明する。

【0038】(比較用試料1) 比較用試料1の単結晶 NaCo_2O_x は、凝固による単結晶の生成方法、いわゆる既存のブリッジマン法を用いて作製した。まず、市販の Co_3O_4 粉末と、 Na_2CO_3 粉末、及び NaCl 粉末を1:1:5~6モル%の割合でもって計量し、これを混合した後、アルミナるつぼに入れた。そして、これを1050℃でもって5時間加熱して溶解し、次に、1050℃~850℃まで1時間に3℃ずつの降下速度で室温まで冷却した。これによって NaCl 中に約 $1 \times 1 \times 0.02 \text{ mm}^3$ の大きさで結晶成長した NaCo_2O_x 単結晶材料が得られた。そこでこれを水洗いして NaCl を洗い流し、この単結晶材料を採取した。

【0039】(比較用試料2) 比較用試料2の多結晶無配向 NaCo_2O_x 焼結体については、市販の Co_3O_4 粉末と Na_2CO_3 粉末とを NaCo_2O_x に対して Na_2CO_3 が10%過剰になるように計量する。そして、その粉末をボールミルでもって24時間混合した後、この混合粉を800℃でもって12時間空气中で仮焼し、 NaCo_2O_x 粉末を得た。そして、次にこの粉末を 1 t/cm^2 で成形し、周囲を同じ組成粉末で覆って(パウダーベッド法)900℃の温度でもって12時間空气中で焼結した。

【0040】次の表2は、ホットプレスにより得られた本発明の試料(多結晶配向性 NaCo_2O_4 を始めとするナトリウム含有コバルト酸化物の焼結体)と、上述の比較用試料1(単結晶 NaCo_2O_4)及び比較用試料2(多結晶無配向 NaCo_2O_4 焼結体)の各種物性値を各々室温(300K)で測定した結果を示している。測定項目としては、ゼーベック係数、電気伝導度、熱電導度、出力因子、及び性能指数を挙げた。

【0041】

【表2】

	比較用試料 1 (単結晶)	比較用試料 2 (多結晶無配向)	本発明試料 (多結晶配向性) (ホップ法)
ゼーベック係数 $S(V/K)$	100×10^{-4}	同 左	同 左
電気伝導度 $\sigma(S/cm)$	5×10^3 (c面内)	0.2×10^3 (等方性)	1×10^3 (配向面内)
熱伝導度 $K(W/cm \cdot K)$	15×10^{-3}	同 左	同 左
出力因子 $S^2 \sigma(W/cm \cdot K^2)$	5×10^{-6}	0.2×10^{-6}	1×10^{-6}
性能指数 Z	33×10^{-4} (c面内)	1.0×10^{-4} (等方性)	6.7×10^{-4} (配向面内)

【0042】これによると、本発明試料と比較用試料 1 及び 2 との間ではゼーベック係数及び熱伝導度には全く差がなく、電気伝導度、出力因子及び性能指数に差が見られた。具体的には比較用試料 1 の単結晶 $NaCo_2O_x$ が電気伝導度及び出力因子が高い値を示し、その結果、前述の数 1 及び数 2 の式に表される性能指数も最も優れた値を示していることがわかる。

【0043】しかし、本発明試料の多結晶配向性 $NaCo_2O_4$ 焼結体と比較試料の多結晶無配向 $NaCo_2O_x$ 焼結体とを比較してみると、本発明試料は電気伝導度及び出力因子ともに比較試料 2 よりも高い値を示すことにより熱電特性の指標となる性能指数 Z についても優れた値を示している。このように、本発明試料によれば、比較用試料 2 (多結晶無配向) よりも遙かに向上した性能指数 Z が得られ、高い熱電特性が得られることが確認された。

【0044】そして本発明試料 (多結晶配向性) が比較用試料 (多結晶無配向) よりも優れた結果が得られた理由を考察するに、本発明試料のように、 $NaCo_2O_4$ を始めとするナトリウム含有コバルト酸化物の焼結体を生成した時に、 Co 酸化物の板状結晶粒子が破壊されることなく、然もその結晶粒子が C 軸方向に配向した構造のものが得られることから、その配向性によって高い熱電特性が得られたものと思われる。一方、単結晶に比べて本発明試料は性能指数 Z が少し小さい。しかし、単結晶に比べてその生産コストは低いため、工業的な価値は高いといえる。

【0045】本発明は、上記した実施例に何ら限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能である。例えば、上記実施例においては $NaCo_2O_4$ を始めとするナトリウム含有コバルト酸化物で構成される素子材料について説明したが、これに限

定されるものではなく、例えば既述の特開平 10-256612 号公報に示されるようにこれに他の元素を配合したような素子材料についても適用できる。

【0046】また、本発明は熱電特性の優れたナトリウム含有コバルト酸化物の焼結体を得るのに、コバルト水酸化物又は酸化物の板状結晶粒子を得て、これを配向性をもって焼結させたことにある。これの製造方法についても一概ではなく、種々の組成材料に適合した温度や溶媒等を選択することができる。また成形方法についてもテープキャスト法のみでなく、押出成形、展伸成形等によってコバルト酸化物の板状結晶を一方方向に配向させるものであってもよい。更に多結晶配向性材料を得る方法としては、特開平 10-53465 等が適用可能である。

【0047】

【発明の効果】本発明の熱電素子材料は、 $A_x B_2 O_y$ ($A: Na, Li, K, Ca, Sr, Ba, Bi, Y, La, B: Mn, Fe, Co, Ni, Cu, 1 \leq x \leq 2, 2 \leq y \leq 4$) 型構造を有し、 C 軸が一方方向に配向した焼結体からなるものであるから、 C 面内方向における電気伝導度が高く、従来の単結晶構造のものと同等の熱電特性が得られる。そして、この熱電素子材料は、 Mn, Fe, Co, Ni, Cu の水酸化物又は酸化物の結晶粒子を一方方向に配向させた状態に成形焼成することにより得られるから、単結晶のもののように特殊な装置を用いる必要がなく、安価に製造できる利点がある。本発明は、特に $NaCo_2O_4$ 系材料の熱電特性に優れた効果が得られる。

【0048】また、本発明の熱電素子材料の製造方法によれば、上述の $A_x B_2 O_y$ 型構造を有する焼結体を得るために、 Mn, Fe, Co, Ni, Cu の水酸化物又は酸化物の板状結晶粒子を得て、これをアルカリ金属塩

20

30

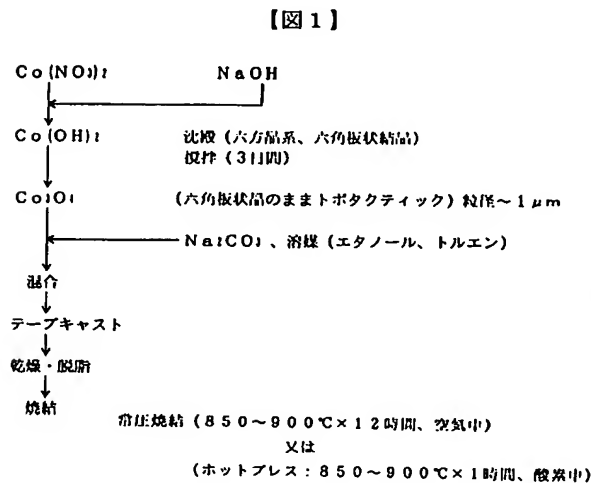
40

50

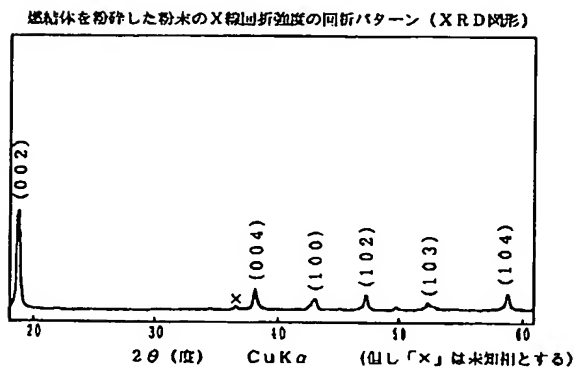
と混ぜた後、これらの金属元素の水酸化物又は酸化物の板状結晶粒子が配向性をもって配列された成形体とし、これを焼成するものである。従って得られた焼結体は多結晶で配向性を有することから、高い熱電特性を有し、然も製造上もこれらの金属元素の酸化物の結晶粒子を配向させた状態に成形し焼成するだけで特殊な装置等は用いていないため、単結晶に比べて製造コストも低減できる。そして更に、これらの素子材料はBi-Teのような毒性物質を含有していないから、環境特性にも優れるという効果を有するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に係る多結晶配向性 NaCo_2O_4



【図3】



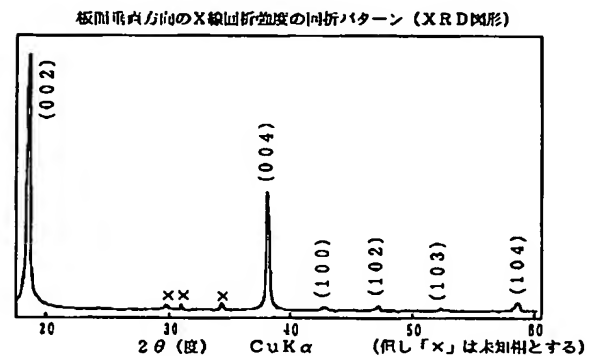
O_4 を始めとするナトリウム含有コバルト酸化物焼結体の製造工程を説明する図である。

【図2】本発明の実施例におけるホットプレスにより得られた NaCo_2O_4 を始めとするナトリウム含有コバルト酸化物焼結体のテープ面に平行な面のX線回折強度の回折パターン (XRD図形) を示した図である。

【図3】本発明の実施例における NaCo_2O_4 焼結体を粉砕した粉末試料におけるX線回折強度の回折パターン (XRD図形) を示した図である。

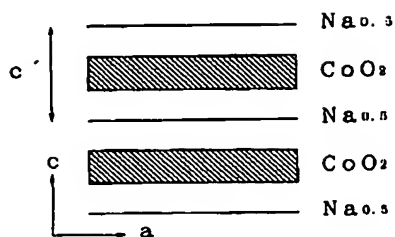
10 【図4 (a)、(b)】従来一般に知られる単結晶 NaCo_2O_4 の結晶構造を示した模式図である。

【図2】

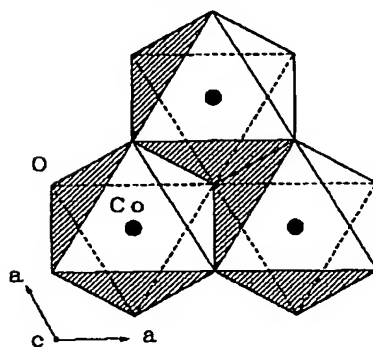


【図4】

(a) NaCo_2O_4 の結晶構造
(層状構造の模式図)



(b) NaCo_2O_4 の結晶構造
(CoO_2 面の模式図)



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G030 AA02 AA03 AA04 AA08 AA09
AA10 AA12 AA13 AA25 AA27
AA28 AA31 AA35 BA21 CA02
CA08 GA17 GA20 GA29
4G048 AA02 AB02 AC08 AD04 AE05